

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): M. YOSHIDA, et al.

Serial No.: Rule 1.53(b) continuation of U.S. Patent
Application Serial No. 09/581,814, filed June
19, 2000

Filed: Herewith

For: ABRASIVE METHOD OF POLISHING TARGET MEMBER AND
PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

Group of parent: 3723

Examiner of parent: D. Nguyen

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

January 11, 2002


Sir:

Pursuant to the requirements of 35 USC §119 and 37 CFR
§1.55, Applicants hereby claim the right of priority based on
Japanese Patent Application Nos. 9/349240, filed on December
18, 1997, 10/83042 and 10/85043 filed on March 30, 1998.

A certified copy of the above-identified Japanese patent
applications was submitted on June 19, 2000, in prior
application Serial No. 09/581,814, filed June 19, 2000.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Ralph T. Webb
Registration No. 33,047

1300 North Seventeenth Street
Suite 1800
Arlington, VA 22209
Tel.: 703-312-6600
Fax.: 703-312-6666
RTW:lcb

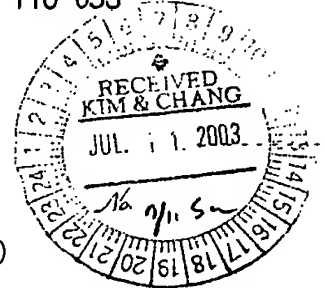


출력 일자: 2003/7/11

발송번호 : 9-5-2003-026443514
발송일자 : 2003.07.10
제출기일 : 2003.09.10

수신 : 서울 종로구 내자동 219 한누리빌딩(김&
장 특허법률사무소)
장수길 귀하

110-053



특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 히다치 가세고교 가부시끼가이샤 (출원인코드: 519980964480)

주소 일본국 도쿄도 신주구구 니시신주구 2초오메 1반 1고

대리인 성명 장수길 외 1 명

주소 서울 종로구 내자동 219 한누리빌딩(김&장 특허법률사무소)

출원번호 10-2003-7005273

발명의 명칭 연마제

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인 통지는 하지 않습니다.)

[이유]

1. 이 출원의 특허청구범위 제1항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

본원발명의 청구범위 제1항은 산화세름 입자를 매체에 분산시켜 분산입자의 제타전위를 한정한 슬러리를 포함하는 연마제에 관한 것으로 본 출원전에 공개된 국내공개특허공보 특 1996-13577(1996.5.22)호의 상세한 설명에서 수성매질에 분산된 연마슬러리에 금속산화물입자의 제타전위가 수성매질의 pH에 따라 제타전위가 결정되는 구성이 기재되어 있어 본원은 수성매질의 pH에 따라 변하는 제타전위의 범위를 한정한 것에 불과하고 이로인한 효과에 있어서도 쉽게 예측할 수 있는 정도의 것으로 본원은 통상의 지식을 가진자가 상기 인용참증으로부터 용이하게 발명할 수 있는 정도의 것으로 특허법 제29조 제2항의 규정에 의거 특허받을 수 없습니다.

2. 이 출원은 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제4항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

본원발명의 청구범위 제1항 및 제2항에 있어서 제타전위와 농도 변화율의 하한치가 기재되어 있지 아니하여 불명확한 수치한정으로 발명의 구성이 불명료하고, 또한 2개 이상의 결정자로 산화세름의 입자를 기재하면서 분산되는 입자를 포괄적으로 기재하고 있어 보호받고자 하는 사항을 명확하고 간결하게 기재하였다고 볼 수 없어 특허법 제42조 제4항의 규정에 위배되어 특허받을 수 없습니다.

[첨 부]

첨부1 국내공개특허공보 특1996-13577호 사본1부 끝.

출력 일자: 2003/7/11

2003.07.10

특허청

심사3국

정밀화학심사담당관실

심사관 최성근



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042-481-5575 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁸ B24D 3/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2003년 02월 11일 10-0362141 2002년 11월 11일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (30) 우선권주장 (73) 특허권자 (72) 발명자	10-1995-0034358 1995년 10월 06일 08/319213 1994년 10월 06일 미국(US) 캐보트 마이크로일렉트릭스 코포레이션 미국 일리노이 60504 어오러 커먼스 드라이브 870 데이비드제이. 플럭 미합중국 61863 일리노이즈 패소럼피이.오. 박스 69 알알아이 첸-홍홍 미합중국 61821 일리노이즈 캠페인우드 헤븐 드라이브 2802 마이클에이. 루캐틸리 미합중국 61938 일리노이즈 매튼 맥기니시 플레이스 7 매튜네빌 미합중국 61821 일리노이즈 캠페인 파이어톤 레인 2314 데브라 린 쉼버 미합중국 95662 캘리포니아주 오렌지 베일하이우드웨이 8120 하상구, 하영옥	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특 1996-0013577 1996년 05월 22일
(74) 대리인	하상구, 하영옥	

심사관 : 권영호

(54) 화학기계적 금속층 연마방법 및 연마슬러리

요약

안정된 액상 매개물에 일정하게 분산된 순도가 높고 미세한 금속 산화입자로 구성된 금속층의 화학기계적 연마에 사용하는 연마액에 관한 것이다.

도표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명의 폼드(fumed) 알루미늄의 금속산화물입자를 50,000배 확대한 전자현미경 사진이다.

제2도는 본 발명의 연마슬러리에 사용되는 폼드 알루미늄의 금속 산화물 입자의 응집체 크기 분포를 표시하는 그래프이다.

제3도는 본 발명의 연마슬러리에 사용되는 폼드 실리카의 금속 산화물 입자의 응집체 크기 분포를 표시하는 그래프이다.

제4도는 X축의 pH값과, Y축의 mV단위로 표시한 제타전위의 이론적 플롯의 그래프이다.

제5도는 본 발명의 연마슬러리를 사용한 일련의 웨이퍼의 텅스텐 연마속도와 열산화물에 관한 선택도에 대한 입자 조성의 효과를 표시하는 도면으로, X축은 웨이퍼 번호를, Y축은 텅스텐의 연마속도를 Å/min로 표시하고 있다.

제6도는 본 발명의 연마슬러리를 사용한 일련의 웨이퍼의 텅스텐 연마속도에 대한 입자 형상, 상 및 고체 함량의 효과를 표시하는 도면으로, X축은 웨이퍼 번호를, Y축은 텅스텐의 연마속도를 Å/min으로 표시하고 있다.

제7도는 본 발명의 연마슬러리를 사용한 일련의 웨이퍼의 알루미늄 연마속도와 열산화물 선택도를 표시하는 도면으로, X축은 웨이퍼 번호를, Y축은 알루미늄의 연마속도를 Å/min로 표시하고 있다.

제8도는 시간의 함수로서 침전물의 총량을 플로팅함으로써 플로이드 안정성에 있어서, 제타전위와 응집체 크기 분포의 영향을 표시하는 도면이다.

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체장치의 평탄화를 위한 화학기계적 연마슬러리에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 금속층을 연마하기 위해 사용하는 화학적, 기계적 연마슬러리에 관한 것이다.

반도체 웨이퍼는 일반적으로, 실리콘 웨이퍼나 비소화갈륨 웨이퍼와 같은 복수의 집적회로가 형성된 기판을 포함하고 있다. 집적회로는 기판위에는 층을, 기판 내에는 영역을 패터닝함으로써 기판 중에 화학적 및 기계적으로 기판으로 집적된다. 층은 일반적으로 절연성이나 반도체성 및 도전성이 있는 다양한 재료로 형성된다. 수율이 높은 소자를 위해서는, 평탄한 반도체 웨이퍼로 시작하는 것이 중요하며, 그 결과 증착 반도체 웨이퍼의 일부분이나 측면을 연마할 필요가 있다. 만약 소자제조공정의 공정단계를 표면이 균일하지 않은 웨이퍼 표면 위에서 실시하면, 많은 문제점이 발생할 수 있으며, 다수의 작동 불가능한 소자를 형성하게 된다. 예를 들어, 최근의 반도체 집적회로의 제조 시에는, 미리 형성되어 있는 구조체 위에 도선이나 유사한 구조를 형성할 필요가 있다. 그러나, 이전의 표면 형성은 종종 웨이퍼의 맨 위의 표면에 꽤 불규칙적이고, 범프(bump)를 갖는 형태, 고르지 못한 높이의 영역, 골, 트렌치(trench), 및 다른 유사한 형태의 불규칙한 표면을 남긴다. 그 결과, 포토리소그라피 중에 충분한 초점 깊이를 확보하고, 제조공정의 다양한 단계 중에 불규칙성과 표면 결함을 제거하기 위해 이러한 표면의 전체적인 평탄화가 필요하다. 웨이퍼의 표면을 평탄화하는 몇 가지의 기술이 있기는 하지만, 생산성, 성능 및 신뢰성을 개선하기 위해 소자 제조의 다양한 단계중의 웨이퍼 표면의 평탄화에 화학적, 기계적인 평탄화 또는 연마 기술이 사용되고 있다. 일반적으로 화학적, 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing) (이하 'CMP'라 한다)는 종래의 연마슬러리에 포함된 연마제로 하향 조절된 압력상태에서의 웨이퍼의 원운동을 포함한다. 화학적 기계적 연마에 대한 더욱 상세한 설명은 미국 특허 제4,671,851호, 제4,910,155호 및 제4,944,836호를 참조할 것. 이들 명세서는 본 명세서의 일부로서 포함된다.

CMP 산화물공정을 위해 이용가능한 종래의 연마슬러리는 산성 또는 알칼리성 용액에 실리카나 알루미늄과 같은 연마재를 함유하고 있다. 예를 들어, Jerbic의 미국 특허 제5,245,790호에는, 초음파-에너지와 KOH 용액 중의 실리카를 기본으로 하는 슬러리를 사용하는 반도체 웨이퍼의 화학적, 기계적 연마방법에 대해 개시하고 있다. Yu 등의 미국 특허 제5,244,534호에는, 절연층 안에 전도성 플러그를 형성하는 방법에 대해 개시하고 있다. 플러그의 재료로 텅스텐 등을 사용하여 처리한 결과, 종래의 플러그 형성 기술을 사용한 경우보다 절연층 표면이 더욱 우수하였다. 1차 CMP공정에서 절연재를 거의 제거하지 않고 예측가능한 속도로 텅스텐을 제거하기 위해 Si_3O_4 와 같은 연마입자와 H_2O_2 와 같은 에칭제와 KOH나 NH_4OH 로 이루어지는 슬러리가 사용된다. 2차 CMP공정에서는, 산화알루미늄과 같은 연마제 및 과산화수소의 산화성분과 물로 이루어지는 슬러리를 사용한다. 유사하게, Yu 등의 미국 특허 제5,209,816호에는, H_2PO_4 , H_2O 및 고형 연마제로 조성된 CMP 연마슬러리에 대해 개시되어 있는 반면, Medellin의 미국 특허 제5,157,876호와 미국 특허 제5,137,544호에는, 물, 클로리드 실리카, 차아염소산화 나트륨을 함유한 표백제의 혼합물을 포함하는 무응력 반도체 웨이퍼 연마용 CMP제(stress free CMP agent)에 대해 개시하고 있다. Cote 등의 미국 특허 제4,956,313호에는 Si_3O_4 미립자, 탈이온수, 염기 및 산화제로 조성된 슬러리에 대해 개시되어 있다.

CMP는 산화물표면을 연마하기 위하여 수년동안 널리 사용되고 있으며, 최근의 반도체산업에서는 금속층의 연마에 CMP기술과 연마슬러리가 사용되고 있다. 그런데, 일부 연마슬러리와 연마기술이 텅스텐, 알루미늄, 구리 등과 같은 금속층, 필름 및 플러그에 직접 적용되고는 있지만, 소자의 제조를 위한 이들 금속의 화학적, 기계적 연마에 대해서는 충분히 이해되지 않거나, 개발이 미비하다. 그 결과, 금속층에 통상의 실리카나 알루미늄 슬러리를 사용하는 것은 만족스럽지 않은 연마성과 불량한 품질의 소자를 결과한다. 그러므로, 바람직하지 않은 오염물질이나 표면결함없이, 균일한 금속층을 생성하는 개선된 화학적, 기계적 연마기술과 연마슬러리가 필요하다.

본 발명은 안정된 수성 매질(aqueous medium)에 균일하게 분산된 고순도의 미세한 금속산화물 입자로 이루어지는 반도체소자의 금속층 연마용 화학적, 기계적 연마슬러리를 제공하고자 하는 것이다. 본 발명의 입자는 $40 \sim 430 m^2/g$ 의 범위의 표면적을 갖고 있으며, 응집체 크기의 분포는 대략 1.00미크론 미만, 평균적인 응집체 직경은 0.4미크론 미만이며, 입자사이의 반데르발스 힘(van der vaals force)에 반발하고 이것을 극복하기에 충분한 힘을 갖는 것이다. 바람직한 실시예에서, 금속 산화물입자는 대략 $\pm 10m$ 보다 큰 최대 제타전위를 갖고 있다. 또, 본 발명은 본 발명의 연마슬러리로 텅스텐층을 연마하는 방법을 포함한다.

(실시예)

본 발명은 수성 매질에 균일하게 분산된 고순도의 미세한 금속 산화물 입자로 구성된 화학적, 기계적 연마슬러리에 관한 것이다.

본 발명의 입자는, 대략 $40 \sim 430 m^2/g$ 의 범위의 표면적을 갖고 있으며, 응집체 크기의 분포는 대략 1.00미크론 미만, 평균적인 응집체 직경은 0.4 미크론 미만이며, 입자 사이의 반데르발스 힘(van der vaals force)에 반발하고, 이것을 극복하기에 충분한 힘이 있다는 점에서 종래의 연마제와는 다르다. 제1도는 본 발명의 연마슬러리 중에서 폼드 알루미늄(fumed alumina)의 금속 산화물 입자의 TEM(transmission electron micrograph)이다.

통상 BET라고 칭해지는 S. Brunauer, P. H. Emmet 및 I. Teller, J. Am. Chemical Society 60권 309쪽(1938)에 기재된 질소 흡착법에 의해 측정되는, 입자의 표면적은 대체로 $40 \sim 430 m^2/g$ 의 범위이다. 입자는 요구되는 연마도에 따라 슬러리의 0.5% ~ 55%를 차지한다. 금속산화물 입자의 연마도는 입자의 조성, 결정도, 알루미늄의 알파나 감마 등과 같은 결정상의 함수이다. 요구되는 선택도와 연마속도를 얻기 위해서는 결정도와 입자의 상뿐만 아니라, 특별한 연마슬러리에 대해 어떤 미세한 산화금속 입자가 선택되는가에 따라 최적 표면적과 로딩 레벨(loading level)이 달라진다는 것을 알게 된다. 일 실시예에서 높은 선택도가 요구되는 경우, 약 $70 \sim 170 m^2/g$ 범위의 표면적을 갖는 알루미늄 입자의 고체로딩이 12 중량% 이하인 것이 바람직하다. 더 적은 표면적에서 즉, $70 m^2/g$ 미만에서 알루미늄 입자의 경

우, 7% 미만의 고체로딩이 바람직하다. 마찬가지로 낮은 선택도가 요구되는 경우에는, 미세한 금속산화물 입자가 폼드 실리카일 때, 40~250m²/g 범위의 표면적이 약 0.5~20중량% 범위에 존재한다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 금속산화물 입자는 고순도이고, 연마가 진행되는 동안 스크래칭, 구멍 자국, 디버트(divot), 및 다른 표면결함을 피하기 위하여, 응집체 크기 분포가 약 1.0 미크론 미만이다. 제2도와 제3도에는 폼드 알루미늄과 실리카의 경우, 본 발명의 금속산화물 입자의 응집체 크기 분포가 각각 설명되어 있다. 고순도라는 것은 전체 불순물의 함유량이 대체로 1% 미만, 바람직하게는 0.01% 미만(100ppm)인 것을 의미한다. 불순물의 원인은 대체로 원료물질 불순물과 공정 중의 불순물을 포함한다. 입자의 응집체 크기는 응집된 1차 입자(각각의 응집된 구형상체)의 분기된 3차원 고리의 치수를 의미한다. '입자', '1차 입자' 및 '응집체 입자'라는 용어는 상호교환가능하게 사용되고 있지만, 그러한 언급은 부적합하며 오해를 일으킬 수 있는 것이다. 예를 들면 '입자 크기'라는 용어가 일반적으로 의미하는 것은 실제로는 '1차 입자'의 크기가 아니라 '응집체 입자' 또는 '응집체'의 평균적 최대 디멘션(dimension)이다. 따라서, 응집체와 1차 입자를 주의하여 이해하고, 구별하는 것이 이 분야의 전문가에게 필요하다.

본 발명에 있어서의 응집체 크기 분포의 결정방법의 한가지는 TEM이다. 이 방법에서는, 덩어리가 응집체로 변화할 때까지 수성 매질에서 금속산화물 입자 시료를 분산시킨다. 그런 후, 분리된 응집체가 TEM 그리드 상에 나타날 때까지, 농도를 조절한다. 그런 후, 그리드 위의 다중 필드는 콘트라스트 인스트루먼트사(Everett, MA)에서 제작된 이미지 해석 시스템에 의해 이미지화 되고, 1000개 이상의 응집체가 이미지화 되고 기록될 때까지, 비디오 테이프에 기록된다. 기록된 이미지는 그 다음의 처리를 위해, 예를 들면 이상의 정정, 배경의 조정 및 이미지의 정상화를 위한 프레임그라버(frame grabber)보드를 갖춘 이미지 분석 컴퓨터로 전송된다. 2진 필드의 각각의 응집체는 ASTM D-3849-89에 기재된 것과 같은 알려진 기술을 이용하여 입자 파라미터로 예를 들어, 응집체 크기로 측정된다. 측정값은 각각, 통계적인 형태로, 또는 히스토그램 분포로 재현한다.

본 발명의 연마슬러리가 종래의 연마슬러리의 효과적인 대안이 되기 위해서는 금속산화물 입자의 응집체가 안정한 수성 매질에서 균일하게 분산하는 것이 중요하다. 균일하게 분산된다는 것은 응집체가 분리되어, 매질 전체에서 고르게 분포하는 것을 의미한다. 안정이라는 것은 대체로, 응집체가 다시 덩어리로 되어 침강(군고) 조밀한 침전물의 형성)하지 않는 것을 의미한다. 바람직한 실시예에서, 응집체는 적어도 3개월 동안 안정된 상태로 유지된다. 슬러리가 안정된 상태를 유지하기 위해서는 1.0 미크론 미만의 응집체 크기 분포를 갖는 것 이외에도 본 발명의 금속산화물 입자는 응집체의 평균 직경이 약 0.4 미크론 미만이며, 본 발명의 입자는 입자 사이의 반데르발스 힘에 반발하고 이것을 극복하기에 충분한 힘을 갖는 것이 중요하다. 응집체의 평균 직경은 TEM상 분석을 이용한 경우에 응집체의 횡단면적을 기본으로 한 평균 등가구형(球形) 직경을 가리킨다. 힘이란, 금속산화물 입자의 수화력이나 표면전위가 입자 간의 반데르발스인력에 반발하여 이것을 극복하기에 충분하여야 한다는 것을 의미한다.

바람직한 실시예에서, 금속산화물 입자는 0.3 μ m 미만의 평균 응집체 크기 분포를 가지며, 또한 ± 10 mV보다 큰 최대 제타전위를 갖고 있다. 제타전위 (ζ)는, 전기적인 2중층의 한계를 벗어난 전단평면과 액의 용적 사이의 액 중에서 측정된 전위차이다. 제타전위는 제4도에 표시한 수성 매질의 pH에 따라 결정된다. 주어진 금속산화물 입자의 조성에서 등전점은 그 점으로부터의 제타전위가 0일 때의 pH로 정의된다. pH가 등전점으로부터 멀어지면서 증가하거나 감소할 때, 표면전하는 정(+) 또는 부(-)로 각각 증가한다. pH의 증가나 감소가 계속되면, 표면전하는 점근선에 도달하며, 점근선을 최대 제타전위라고 한다. 최대 제타전위와 등전점은 금속산화물 조성의 함수이며, 최대 제타전위는 수성 매질에 대한 염(銜)의 첨가에 의해 영향을 받는다는 것에 유념해야 한다. 제타전위의 좀 더 완전한 논문은 R. J. Hunter가 쓴 Zeta Potential in Colloid Science(Academic Press 1981년)를 참조하기 바란다.

제타전위를 직접 측정할 수 없다 하더라도, 제타전위는 전기영동, 계면동전 음파진폭 및 초음파 진동전위를 포함하는 분석기술 등과 같은 다양한 공지의 기술에 의해 측정할 수 있다.

본 발명에서 제타전위는 Matec MBS-8000(Matec Applied Science, Inc., Hopkington, Mass로부터 입수할 수 있음)를 사용한 계면동전 음파진폭의 측정에 의해 설정된 결과이다.

다른 실시예에서, 금속층을 대응 산화물로 산화시키기 위해 산화 성분이 연마슬러리에 첨가된다. 예를 들어, 본 발명에서 텅스텐에서 텅스텐 산화물로 산화되는 것과 같이 대응하는 산화물로 금속층을 산화시키기 위하여 산화성 성분이 사용된다. 용으로부터 산화 텅스텐을 제거하기 위해서 총이 기계적으로 연마된다. 넓은 범위의 산화성 성분을 사용한다 하더라도, 적당한 성분은 산화금속염, 산화금속산화물과 질산염, 황산염, EDTA, 구연산염, 및 페리시안화칼륨과 같은 철염, 알루미늄염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 4기 암모늄염, 포스포늄염, 과산화수소, 염소산염, 과망간산염 및 그 혼합물이다. 대체로, 산화성 성분은 연마슬러리의 기계적 및 화학적 연마 성분과 평형을 이루면서, 금속층의 신속한 산화를 달성하기에 충분한 양으로 슬러리 내에 존재한다. 또, 산화성 성분의 농도와 연마슬러리의 플로이드 안정성 사이에 중요한 관계가 있다는 것을 발견하였다. 연마 슬러리 중의 산화성 성분은 대체로 0.5~15중량%의 범위가 전형적이며, 1~7중량%의 범위가 적당하다.

침전, 응집, 및 산화성 성분의 분해에 대해 산화성 성분을 포함한 연마슬러리를 안정시키기 위해 계면활성제, 고분자 안정제 또는 다른 계면활성 분산제와 같은 다양한 첨가제가 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 다양한 종류의 적당한 계면활성제는 모두 여기에 참고되고 있는 예를 들어, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3판, Vol. 22(John Wiley & Sons, 1983); Sislet & Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents(Chemical Publishing Co., Inc. 1946)과 예를 들어 McCutcheon의 emulsifiers & Detergents, North American and International Edition(McCutcheon Division, The MC Publishing Co., 1991)를 포함한 유용한 제조 문헌; Ash, The Condensed encyclopedia of Surfactants (Chemical Publishing Co., Inc. 1989); Ash, What Every Chemical Technologist Wants to Know About... Emulsifiers and Wetting Agents, Volume 1 (Chemical Publishing Co., Inc. 1998); Tadros, Surfactants(Academic Press, 1984); Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion(Academic Press, 1983); 및 Rosen, Surfactants & Interfacial Phenomena, 2판(John Wiley

& Sons, 1989)에 발표되어 있다.

일반적으로, 본 발명에서 계면활성제와 같이 사용된 첨가제의 양은 연마슬러리의 효과적인 입체 안정화를 달성하기에 충분해야 하며, 선택된 특정한 계면활성제와 금속산화물 입자의 표면의 특성에 따라 변화한다. 예를 들어, 선택된 계면활성제의 양이 충분하지 않으면, 안정화의 효과가 극히 미약하거나 없다. 한편, 계면활성제가 너무 많으면, 연마슬러리내에서 거품이 일거나 침전이 생긴다. 그 결과, 계면활성제 등과 같은 첨가제가 0.001~10중량%의 범위에서 존재해야 한다. 또, 첨가제는 연마슬러리에 직접 첨가되거나 또는 공지의 기술을 사용하여 금속산화물입자표면에 처리되어야 한다. 이들 모든 경우에, 첨가제의 양은 연마슬러리 내에서 필요한 농도로 맞추기 위해 조절된다.

본 발명의 산화 금속입자는 대체로, 침전시킨 알루미늄, 폼드 실리카나 폼드 알루미늄이며, 폼드 실리카나 폼드 알루미늄이 적당하다. 폼드 알루미늄과 실리카의 제조는 수소 또는 산소의 화염 중에서 예를 들면 사염화규소나 염화알루미늄 등의 적합한 재료의 피드스탁 증기(feedstock vapor)를 가수분해하는 것들을 포함하는 공지의 기술에 의해 가능하다. 구형상의 용융입자는 연소과정에서 형성되며, 그 직경은 용융의 매개변수에 따라 변화한다. 통상 1차 입자라고 불리는 폼드 실리카나 알루미늄의 이들 용융구형은 그 접촉점에서 서로 충돌하며 상호 융합하여 3차원의 분기사슬과 같은 응집체를 형성한다. 응집체를 분쇄하기 위해 필요한 힘은 상당히 크며, 때로는 비가역적이다. 냉각과 회수가 진행되는 동안, 응집체는 더욱 충돌하여 약간의 기계적인 위험을 일으켜 덩어리를 형성하게 된다. 덩어리는 반데르발스 힘에 의해 서로 느슨하게 유지되고, 적당한 매질 중에서 적당한 분산에 의해 덩어리가 나뉘어지는 역행이 일어날 수 있다.

침전된 금속산화물입자는 통상의 방법에 의해 만들어지며, 대체로 높은 염 농도와 산이나 다른 용고제의 영향 하에 따라 수성 매질로부터 필요한 입자의 용고에 의해 형성된다. 입자는 이 분야의 숙련된 사람들에게 잘 알려진 공지의 기술에 의해 여과되고, 세척되고, 건조되며, 다른 반응생성물의 잔류물로부터 분리된다.

일단 제조되면, 콜로이드 분산액을 형성하기 위해 탈이온수가 금속산화물에 서서히 첨가된다. 종래의 기술에 의해 분산액이 고전단으로 혼합함으로써 연마슬러리가 완성된다. 콜로이드 안정성을 최대화하기 위해 등전점으로부터 멀어지도록 연마슬러리의 pH가 조정된다. 본 발명의 연마슬러리는 웨이퍼의 필요한 금속층에 사용하기 적합한 다른 표준 연마장치와 함께, 1개의 패키지 시스템(안정된 수성 매질 중에 금속산화물 입자, 필요한 경우 산화성 성분을 포함)나 2개의 패키지 시스템 (제 1패키지는 안정된 수성 매질 중의 금속산화물 입자로 이루어지고, 제 2패키지는 산화성 성분으로 이루어진다)로서 사용된다. 금속산화물입자가 존재하는 상태에서 시간의 경과에 따라 산화물 성분이 분해되거나 가수분해하는 경우에는 2개의 패키지 시스템이 사용된다. 2개의 패키지 시스템에서는 연마하기 전에 산화물 성분을 연마슬러리에 첨가된다.

본 발명의 연마슬러리는 표면 불완전과 결점을 최소화하면서 원하는 연마 속도로 금속층을 연마하는데 효과적이라는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 연마슬러리의 비한정적인 실시예가 다음에 주어진다.

(실시예 1)

2종류의 연마슬러리를 준비하였다. 제1연마슬러리는 3중량%의 폼드 알루미늄, 5중량%의 질산 제2철 및 나머지가 탈이온수로 조성되었다. 제2 연마슬러리는 폼드 실리카 3중량%, 질산 제2철 5중량% 및 나머지 탈이온수로 조성되었다. 상기 두 연마슬러리의 특성을 표1에 표시하였다. 2종류의 연마슬러리를 두께가 약 7500 Å인 텅스텐층의 화학적, 기계적 연마에 사용하였다. 연마상태와 성능결과를 표2에 표시하였다.

표 1

입자 크기 (미크론)	중량 퍼센트(wt %)	입자 크기 (나노미터)	중량 퍼센트(wt %)
폼드 알루미늄	3	100	5
제2철	5	100	5

표 2

연마 속도 (Å/min)	연마 시간 (분)	연마 후 표면 거칠기 (RMS)	연마 후 표면 거칠기 (RMS)
3000	10	1.0	1.0
2000	10	1.0	1.0

(* 염 산화물; +고= 웨이퍼당 10개 이하의 결함)

표2에서 보듯이, 또, 제5도에 설명되어 있듯이, 본 발명의 두 연마재는 고품질의 웨이퍼 표면과 적합한 연마속도를 달성하기에 충분하였다. 또, 금속산화물입자의 성분과 그 상은 텅스텐층의 연마속도와 선택도에 영향력이 있다는 것을 알 수 있다(예를 들어서 텅스텐과 염산화물 사이의 연마속도의 비). 그 결과, 텅스텐의 층을 연마하기 위해 선택된 특정한 금속 산화물은 필요한 선택도와 연마속도에 따라 결정된다.

(실시예 2)

비교를 위해, 시판용 알루미늄 8중량%, 질산제 2철 5중량% 및 나머지가 탈이온수로 조성된 종래의 연마슬러리를 준비하였다. 연마슬러리는 두께가 약 7500 Å인 텅스텐층의 화학적, 기계적 연마에 사용하였다. 실시예1과 동일한 조건에서, 시판용 알루미늄의 연마슬러리는 750 Å/min를 제거하고, 저품질의 웨이퍼를 제조하였다. 시판용 알루미늄의 연마슬러리에 의해 얻어진 연마속도는 대부분의 연마에는 부적합하였다.

(실시예 3)

폼드 알루미늄나 연마슬러리의 연마 성능에 대한 입자 형상과 고체 함량의 효과를 조사하기 위해 5종류의 연마슬러리를 준비하였다. 공격적인(aggressive)응집체 연마 조건, 예를 들어, 고압, 높은 테이블스피드, 높은 고체로딩의 응집조건에서 입자의 형상과 결정도의 효과를 조사하기 위해 폼드 알루미늄나 8중량%, 질산 제 2철 5중량% 및 나머지가 탈이온수로 조성된 제1, 제2 및 제3연마슬러리를 준비하였다. 덜 공격적인 연마조건에서 예를 들어, 저압, 낮은 테이블스피드, 낮은 고체로딩의 조건에서 입자의 형상과 결정도의 영향을 조사하기 위해 폼드 알루미늄나 3중량%, 질산제 2철 5중량%, 및 나머지가 탈이온수로 조성된 제4및 제5연마슬러리를 준비하였다. 상기 연마슬러리의 특성을 표 3에 표시하였다. 5종류의 연마슬러리를 두께가 약 7500Å인 텅스텐층의 화학적, 기계적 연마에 사용하였다. 연마상태와 성능에 대해 표 4에 표시하였다.

표 3

연마슬러리	폼드 알루미늄나 (wt.%)	질산제 2철 (wt.%)	화합물 잔류물 (wt.%)	상
1	8%	5%	1.25-5%	20% 입자
2	8%	5%	1-3%	80% 입자
3	8%	5%	1-3%	20% 입자
4	3%	5%	1-3%	80% 입자
5	3%	5%	1-3%	20% 입자

표 4

연마슬러리	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	결과
1	5	200	100	20	4500	50:1	저
2	5	200	100	20	3500	110:1	저
3	5	200	100	25	3700	94	중
4	5	200	80	50	3100	94	중
5	5	200	80	50	1400	94	중

(* 열 산화물, + 고=웨이퍼당 10개 이하의 결함, 저=웨이퍼당 100개 이상의 결함)

제1~3연마슬러리의 공격적인 연마조건에서는, 표 4와 제6도에 표시하듯이, 폼드 알루미늄나 입자의 상과 형상, 즉, 표면적이 선택도(즉, 텅스텐과 열산화물 사이의 연마속도의 비)와 표면의 품질에 중요한 효과가 있으며, 연마속도에 덜 극적인 효과가 있다. 제4 및 제5연마슬러리의 덜 공격적인 연마조건에서는, 상과 형상이 연마속도와 표면의 품질에 중요한 효과가 있다. 예를 들어서, 고품질의 웨이퍼는 제3연마슬러리 (8% 로딩), 제4연마슬러리 (3% 로딩) 및 제5연마슬러리 (3% 로딩)에 의해 생산된다. 그런데, 적합한 연마도를 달성하기 위해서는 높은 표면적 알루미늄나 높은 고체 로딩 레벨을 필요로 한다. 한편, 매우 높은 연마비를 달성한다 하더라도, 제1연마슬러리 (8% 로딩)과 제2연마슬러리 (8% 로딩)은 표면의 품질이 떨어지는 웨이퍼를 생산한다. 완전하게 이해할 수는 없지만, 여기에서 실증된 것처럼, 연마슬러리의 조성 및 미세한 금속산화물 입자 형상(즉, 표면적, 응집체의 크기와 직경, 결정도, 결정상) 사이의 상호관계가 효과적인 연마슬러리를 이루는 데에 중요하다는 것을 인식하는 것이 매우 중요하다.

(실시예 4)

폼드 실리카 8중량%, 질산제2철 5중량% 및 나머지가 탈이온수로 조성된 연마슬러리를 준비하였다. 연마슬러리의 상세한 특성을 표 5에 표시하였다. 상기 연마슬러리는 두께가 약 7500 Å인 알루미늄 층을 화학적, 기계적으로 연마하는데 사용하였으며, 연마상태와 성능에 대해 표 6에 표시하였다.

표 5

연마슬러리	폼드 실리카 (wt.%)	질산제 2철 (wt.%)	화합물 잔류물 (wt.%)	상
폼드 실리카	8%	5%	1-3%	20% 입자

표 6

(* 열 산화물, +고= 웨이퍼당 10개 이하의 결함)

표 6에 표시되고, 도 7에서 설명되었듯이, 본 발명의 연마슬러리는 표면

연마슬러리	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	입자 크기 (μm)	입자 수 (1/cm ²)	결과
폼드 실리카	5	200	100	20	4500	50:1	저

의 품질이 높은 알루미늄층과 웨이퍼의 적합한 연마속도를 달성하기에 충분하다.

(실시예 5)

플로이드 안정에 대한 응집체 크기 분포와 최대 제타전위의 효과를 설명하기 위해서 2종류의 연마슬러리를 준비하였다. 제1연마슬러리는 본 발명에서 설명된 바와 같이 폼드 알루미늄나 8중량%, 질산제2철 5중량% 및 나머지가 탈이온수로 조성된다. 제2연마슬러리는 울트라록스 M100의 상품명으로 판매되는 침전 알루미늄나 8중량%로 조성된다. 연마슬러리의 다른 특성을 표 7에 표시하였다.

표 7

연마슬러리	표면적 (cm ² /g)	평균입자 크기 (μ m)	산화제 함유량 (%)
1	100	94.3	22
2	50	40.0	10

제8도는 24시간동안 침전시킨 각각의 연마슬러리에 생기 산화 금속입자의 양을 설명한다. 입자는 빅 가드너사에서 생산된 다이노메터(Dynometer) 기기를 사용하여 측정한다. 이미 설명하였듯이 본 발명의 제1연마슬러리에서는 아무런 침전물이 검출되지 않았다. 반면에 시판중인 제2연마슬러리에는 24시간동안 계속적으로 침전물이 축적됨을 보였다. 상기 기간의 중반부에서 알루미늄의 대부분이 침전하여 조밀하고, 단단한 케이크(cake)를 형성한다. 이때 케이크를 재분산시킨 후, 연마슬러리를 안정시키는 추가 단계가 없이 사용되면, 제2연마슬러리는 연마속도가 낮고, 웨이퍼 위에 심각한 굴합을 발생시켜 저품질의 웨이퍼가 생성된다.

여기에서 설명된 것처럼, 본 발명의 연마슬러리는 평평하지 않은 형태와, 물질의 층, 및 굴한 자국, 거칠음, 또는 먼지같은 오염 입자를 포함한 표면의 굴합을 제거하기 위한 화학적, 기계적 평면화 작업에 특히 유용하다. 그 결과, 종래의 에치백(etch back) 기술에 비해 본 연마슬러리를 사용하는 반도체 제조공정은 표면 품질과 소자의 신뢰도 및 수율이 향상된다. 비록, 미세한 금속산화물 입자가 알루미늄과 실리카에 적용되었지만 이러한 원리는 게르마늄, 세리아(산화 세륨), 티타니아와 같은 다른 미세한 금속 산화물 입자에도 적용될 수 있다. 또한 금속 산화물 입자는 티타늄, 질화 티타늄, 및 텅스텐 티타늄과 같은 기층은 물론, 구리나 티타늄과 같은 다른 금속 표면의 연마에도 사용될 수 있다.

본 발명은 지금까지 설명한 실시 예로만 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 범위와 취지로부터 벗어남이 없이 다양한 변화와 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 기판의 금속 층을 화학적, 기계적으로 연마하기 위한 방법에 있어서,

(a) 수성 매질 중에 균일하게 분산되고, 표면적이 40 ~ 430m²/g의 범위이며, 응집체 크기 분포가 약 1.0미크론 미만이고, 평균 응집체 직경이 0.4미크론 미만이고, 입자들 사이의 반데르발스 힘에 반발하고 이를 극복하기에 충분한 힘을 갖는 고순도의 알루미늄 입자로 이루어지는 안정한 상태의 화학적, 기계적 연마슬러리를 제공하는 단계와;

(b) 반도체 기판 상의 금속 층을 상기 슬러리에 의해 화학적, 기계적으로 연마하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 금속층은 텅스텐, 알루미늄, 구리, 티타늄 및 이들의 합금으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3. 제2항에 있어서, 상기 금속층이 텅스텐인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4. 제3항에 있어서, 상기 텅스텐 층이 티타늄, 질화 티타늄, 텅스텐 티타늄 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 기층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5. 제1항에 있어서, 상기 입자가 약 0.5-55 중량%의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6. 제1항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 70m²/g 미만의 표면적을 갖고, 상기 연마슬러리 내에 약 7중량%미만의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7. 제1항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 70m²/g ~ 170m²/g 범위의 표면적을 갖고, 상기 연마슬러리 내에 12 중량% 미만의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8. 제6 또는 제7항에 있어서, 상기 알루미늄이 침전된 알루미늄 또는 폼드 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9. 제1항에 있어서, 상기 입자가 $\pm 10mV$ 보다 큰 최대 제타전위를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10. 제1항에 있어서, 상기 연마슬러리가 산화성 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11. 제10항에 있어서, 상기 산화성 성분이 산화 금속염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12. 제10항에 있어서, 상기 산화성 성분이 산화금속 착물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13. 제10항에 있어서, 상기 산화성 성분이 철염, 알루미늄염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 4차 암모늄염, 포스포늄염, 과산화물, 염소산염, 과염소산염, 과망간산염, 과황산염 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14. 제1항에 있어서, 상기 연마슬러리가 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15. 제14항에 있어서, 상기 계면활성제가 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16. 제14항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리알킬실록산, 폴리알킬실록산, 폴리옥시알킬렌 에테르 및 그 혼합물 및 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17. 금속 층을 연마하기 위한 연마슬러리에 있어서, 수성 매질중에 균일하게 분산되어 있고, 표면적이 $40 \sim 430 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이고, 응집체 크기 분포가 $1.0 \mu\text{m}$ 미만이고, 응집체 평균 직경이 $0.4 \mu\text{m}$ 미만인 고순도 알루미늄 입자를 포함하고, 그 입자들 사이의 반데르발스 힘에 반발하고 이를 극복하기에 충분한 힘을 가지며, 콜로이드적으로 안정한 화학적, 기계적 연마슬러리.

청구항 18. 제17항에 있어서, 상기 입자가 $0.5 \sim 55 \text{ 중량\%}$ 의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 19. 제17항에 있어서, 상기 알루미늄 입자는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖고, 7 중량\% 미만의 범위로 상기 연마슬러리 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 20. 제17항에 있어서, 상기 알루미늄 입자는 $70 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 표면적을 갖고, 12 중량\% 미만의 범위로 상기 연마슬러리 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 21. 제19 또는 제20항에 있어서, 상기 알루미늄은 침전된 알루미늄 또는 폼드 알루미늄인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 22. 제17항에 있어서, 상기 입자가 $\pm 10 \text{ mV}$ 보다 큰 최대 제타전위를 갖는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 23. 제17항에 있어서, 상기 연마슬러리는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 24. 제23항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 25. 제23항에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리알릴설택산, 폴리마릴설택산, 폴리옥시알릴렌 에테르 및 그 혼합물 및 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 26. 금속 층을 연마하기 위한 연마슬러리에 있어서, 수성 매질중에 균일하게 분산되어 있고, 표면적이 $40 \sim 430 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이고, 응집체 크기 분포가 $1.0 \mu\text{m}$ 미만이고, 응집체 평균 직경이 $0.4 \mu\text{m}$ 미만인 고순도 알루미늄 입자를 포함하고, 그 입자들 사이의 반데르발스 힘에 반발하고 이를 극복하기에 충분한 힘을 가지며, 또한 산화성 성분을 포함하고, 콜로이드적으로 안정한 화학적, 기계적 연마슬러리.

청구항 27. 제26항에 있어서, 상기 입자가 $0.5 \sim 55 \text{ 중량\%}$ 의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 28. 제26항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖고, 7 중량\% 미만으로 연마슬러리 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 29. 제26항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 $70 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만범위의 표면적을 갖고, 12 중량\% 미만의 범위로 연마슬러리 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 30. 제28 또는 제29항에 있어서, 상기 알루미늄이 침전된 알루미늄 또는 폼드 알루미늄인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 31. 제26항에 있어서, 상기 입자가 $\pm 10 \text{ mV}$ 보다 큰 최대 제타전위를 갖는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 32. 제26항에 있어서, 상기 산화성성분이 산화 금속염인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 33. 제26항에 있어서, 상기 산화성 성분이 산화 금속 착물인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 34. 제26항에 있어서, 상기 산화 성분이 철염, 알루미늄염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 4차 암모늄염, 포스포늄염, 과산화물, 염소산염, 과염소산염, 과망간산염, 과황산염 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 35. 제26항에 있어서, 상기 연마슬러리가, 상기 산화성 성분의 분해를 막고 연마슬러리의 콜로이드 안정성을 유지하기에 충분한 양의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 36. 제35항에 있어서, 상기 첨가제가 계면활성제인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 37. 제35항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

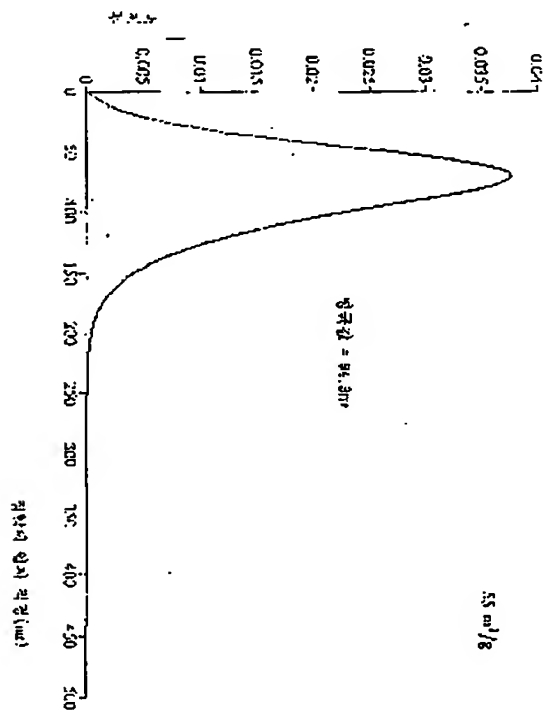
청구항 38. 제36항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리알릴설택산, 폴리마릴설택산, 폴리옥시알릴렌 에테르 및 그 혼합물 및 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

청구항 39. 제26항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 50% 이상의 감마상을 포함하는 폼드 알루미늄이고, 상기 산화성 성분이 질산철인 것을 특징으로 하는 연마슬러리.

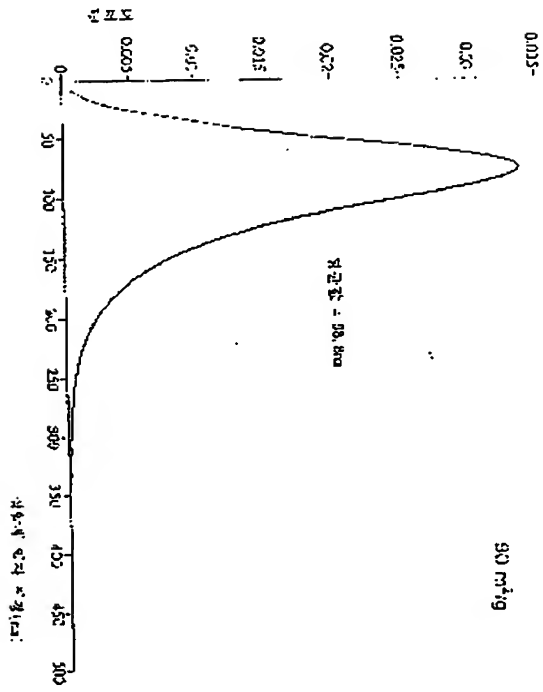
185



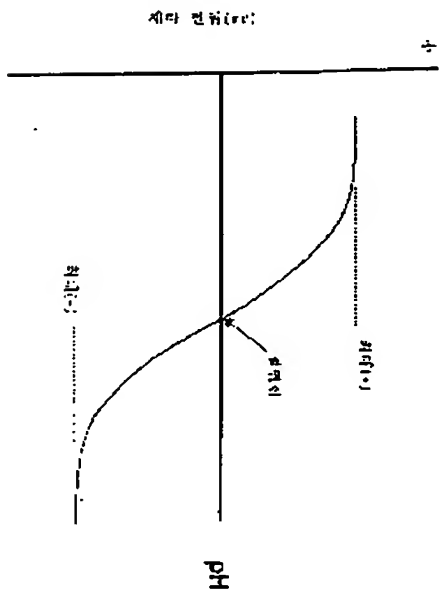
186



도 13



도 14



5015

